

BEST AVAILABLE COPY



REC'D 02 SEP 2004	
WIPO	PCT

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 38 142.2

**Anmeldetag:** 15. August 2003

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Farbmittelzubereitungen

**IPC:** C 09 D 11/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juli 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Letang

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Farbmittelzubereitungen, enthaltend
  - 5 a) mindestens ein Farbmittel in partikulärer Form,
  - b) mindestens ein organisches Lösemittel und
  - c) Wasser,

wobei das oder die organischen Lösemittel b) einen Siedepunkt von mindestens

10 247°C aufweisen, gemessen bei Atmosphärendruck.
2. Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sämt-  
liche organischen Lösemittel b) einen Siedepunkt von mindestens 250°C aufwei-  
sen, gemessen bei Atmosphärendruck.
- 15 3. Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
sämtliche organischen Lösemittel b) einen Zersetzungspunkt von mindestens  
200°C aufweisen.
- 20 4. Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass  
sie mindestens 30 Gew.-% Wasser c) enthalten.
5. Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
sie weniger als 500 ppm freie Schwermetallionen aufweisen.
- 25 6. Verwendung von Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1 bis 5 als oder zur  
Herstellung von Tinten.
- 30 7. Verwendung von Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 1 bis 5 als oder zur  
Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.
8. Verfahren zur Herstellung von Ink-Jet-Tinten unter Verwendung von Farbmittel-  
zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 35 9. Verfahren zum Bedrucken von Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter  
Verwendung von Farbmittelzubereitungen nach mindestens einem der Ansprü-  
che 1 bis 5 oder unter Verwendung von Tinten nach Anspruch 7 oder 8.



10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um textile Substrate handelt.

5 11. Bedruckte Substrate, erhältlich nach Anspruch 10 oder 11.

## Farbmittelzubereitungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbmittelzubereitungen, enthaltend

- 5    a)    mindestens ein Farbmittel in partikulärer Form,  
     b)    mindestens ein organisches Lösemittel und  
     c)    Wasser,

- 10    wobei das oder die organischen Lösemittel b) einen Siedepunkt von mindestens 247°C aufweisen, gemessen bei Atmosphärendruck.

5    An Farbmittelzubereitungen und insbesondere Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckverfahren wie Thermal Ink Jet, Piezo Ink Jet, Continuous Ink Jet, Valve Jet, Transferdruckverfahren) eingesetzt werden, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt: Sie müssen zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h., sie sollen nicht koagulieren oder flokulieren, und sie dürfen nicht zur Verstopfung der Druckerdüse führen, was insbesondere bei dispergierten, also nicht gelöste Farbmittelteilchen enthaltenden Tinten problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lagerstabilität dieser Tinten beinhaltet zusätzlich, dass sich die dispergierten Farbmittelteilchen nicht absetzen. Weiterhin müssen die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zusatz von Leitsalzen sein und bei Erhöhung des Ionengehaltes keine Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. hohe Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Reibechtheit, Lichtechtheit, Wasserechtheit und Nassreibechtheit, gegebenenfalls nach Nachbehandlung wie beispielsweise Fixierung, und gutes Trocknungsverhalten aufweisen.

20   

25   

30    Außerdem ist es erforderlich, dass die Tinten auf dem Substrat möglichst schnell trocknen, damit zu druckende Bilder oder Schriftzüge nicht verlaufen und sich beispielsweise die Tintentröpfchen verschiedener Farbe nicht vermischen. Dabei ist es zur Herstellung von gestochen scharfen Drucken erforderlich, dass nicht nur die Trocknungszeit der Drucke minimiert wird, sondern dass auch während der Zeit, in der die Tintentröpfchen auf dem zu bedruckenden Substrat stehen, diese Tröpfchen nicht verlaufen. Diese Fähigkeit der Tinte wird auch als Stand bezeichnet. Der Stand der bisher bekannten Tinten, auch als Definition der Drucke bezeichnet, ist noch zu verbessern.

35   

40    Aus US 5,141,556 sind wässrige Tinten und ihre Verwendung im Tintenstrahldruck bekannt, die einen Farbstoff oder ein dispergiertes Pigment enthalten sowie als Komponente c) Hexen-1,2-diol oder ein aliphatisches 1,2-Diol oder 1,3-Diol, wobei verzweigte 1,2-Diole bevorzugt sind. Die Tinten lassen sich jedoch noch verbessern.

## 2

In EP 0 649 888 werden Tintenzusammensetzungen für das Tintenstrahldruck-Verfahren beschrieben, die neben Wasser und einem löslichen Farbstoff Propylenglykolmono-n-butylether und/oder Dipropylenglykolmono-n-butylether enthalten sowie einen anderen wasserlöslichen Butylether. Die so erhältlichen Tinten ergeben gute  
5 Bilder auf recycliertem Papier; jedoch ist der Stand der Tintentropfchen auf weniger saugfähigen Materialien unbefriedigend.

Aus EP-A 0 514 159 sind wässrige Tinten bekannt, die lösliche Farbstoffe und eine Auswahl an organischen Lösemitteln enthalten. Auch die in EP-A 0 514 159 beschriebenen Tinten lassen sich noch verbessern.  
10

Es bestand also die Aufgabe, Farbmittelzubereitungen und insbesondere Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bereit zu stellen, die die oben erwähnten Nachteile nicht aufweisen. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Farbmittelzubereitungen bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, bedruckte Substrate bereit zu stellen.  
15

Demgemäß wurde die eingangs definierten Farbmittelzubereitungen gefunden.

20 Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten Farbmittel in partikulärer Form a), beispielsweise Pigmente oder Dispersfarbstoffe. Unter Pigmenten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel gemäß der Definition in DIN 55944 zu verstehen.

25 Beispielhaft ausgewählte Pigmente sind

- 30 – Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;
- 35 – Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;
- 40 – Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);

## 3

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;
- 5 – Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);
- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19;
- 10 – Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);
- 5 – Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);
- Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 20 – Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;
- 25 – Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);
- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;
- 30 – Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;
- 35 – Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;
- 40 – Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I.

## 4

Vat Orange 4);

- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);

5

- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

10

- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22.

15

Beispiele für anorganische Pigmente sind:

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;

20

- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);

25

- Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramarin-grün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

30

Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;

35

Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erdalkalichromate; Neapelgelb; Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);

40

- Interferenzpigmente: Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter Metallplättchen; Perlglanzpigmente auf der Basis metalloxidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssigkristallpigmente.

5

Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere verlackte BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente (insbesondere Diarylgelbpigmente, Bisacetessigsäureacetanilidpigmente, Disazopyrazolonpigmente), Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Perinonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Triarylcarboniumpigmente (Alkaliblaupigmente, verlackte Rhodamine, Farbstoffsalze mit komplexen Anionen), Isoindolinpigmente und Ruße zu nennen.

10

15

Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

20

Die oben aufgeführten Pigmente können vorteilhaft zur Erstellung von Ink-Jet-Tintensets auf Basis der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen eingesetzt werden. Der Gehalt der einzelnen Farbmittelzubereitungen bzw. Tinten an den jeweiligen Pigmenten ist dabei an die jeweiligen Erfordernisse (z.B. Trichromie) anzupassen, d.h. cyan, magenta, gelb und schwarze Pigmente müssen im Gehalt aufeinander abgestimmt werden.

25

Folgende Pigmentkombinationen sind für Trichromieerfordernisse besonders zu empfehlen:

30

- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4 und C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5 und C.I. Pigment Green 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 38 und C.I. Pigment Green 7;

35

40

- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7.

5 Beispielhaft ausgewählte Dispersfarbstoffe sind im Einzelnen:

- 10 - C.I. Disperse Yellow 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 184:1, 198, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227 und 228;
- 15 - C.I. Disperse Orange 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147 und 148;
- 20 - C.I. Disperse Red 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43, 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86:1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1, 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 211, 223, 224, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 352, 356 und 367;
- 25 -
- 30 -
- 35 -

## 7

- C.I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 70, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 96 und 97;

5

- C.I. Disperse Blue 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 23:1, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66, 68, 70, 72, 73, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 105, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165:2, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283, 283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349, 351 und 359;

10

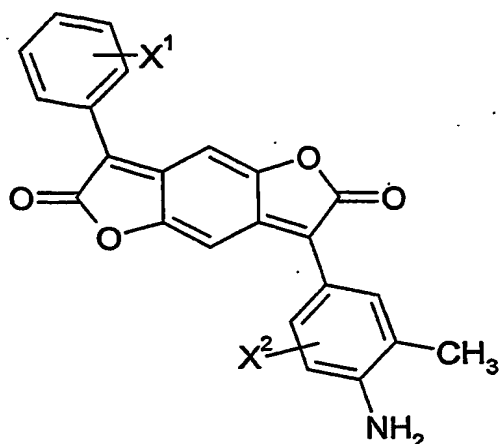
15

20

- C.I. Disperse Green 1, 2, 5, 6 und 9;
- C.I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19, 20 und 21;
- C.I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33, 34 und 36;

25

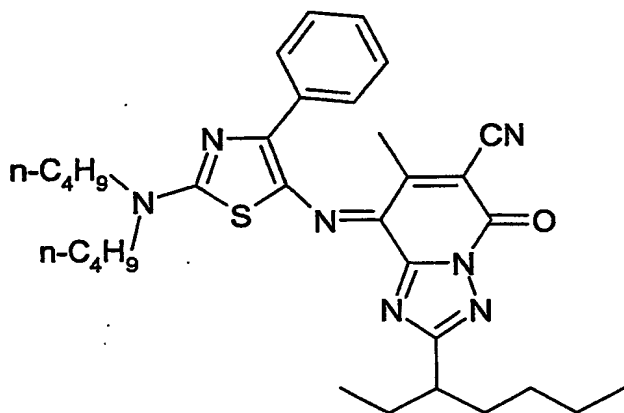
Darüber hinaus eignen sich substituierte Benzodifuranonfarbstoffe, deren Grundkörper der Formel A entspricht.



A

Solche Farbstoffe können an einem oder beiden Phenylringen substituiert sein. Als Substituenten  $X^1$  und  $X^2$  kommen Halogen, Alkyl, das gegebenenfalls durch nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, Alkoxy, dessen Alkylrest durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und darüber hinaus substituiert sein kann, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, Cyano, Nitro und Alkoxycarbonyl in Betracht.

Ferner ist der Farbstoff der folgenden Formel B geeignet:



B

Weitere Beispiele für Dispersfarbstoffe sind in WO 97/46623, WO 98/24850 und WO 99/29783 aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Farbmitteln enthalten. Bevorzugt enthalten jedoch erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen keine Mischungen von zwei oder mehr verschiedenen Farbmitteln, sondern nur ein Farbmittel.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten Farbmittel, die in partikulärer Form vorliegen, d.h. in Form von Partikeln. Die Partikel können reguläre oder irreguläre Form aufweisen, beispielsweise können die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form oder in Nadelform vorliegen.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Partikel in sphärischer oder annähernd sphärischer Form vor, d.h. das Verhältnis längster Durchmesser zu kleinster Durchmesser liegt im Bereich von 1,0 bis 2,0, bevorzugt bis 1,5.

10

In den erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthaltene Farbmittel in partikulärer Form sollten möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 99 Gew.-% der Farbmittelpartikel einen mittleren Teilchendurchmesser von 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,5  $\mu\text{m}$  und insbesondere einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,2  $\mu\text{m}$ .

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält eine erfindungsgemäße Farbmittelzubereitung im Bereich von 10 bis 100 g/l, bevorzugt 12 bis 70 g/l Farbmittel in partikulärer Form.

20

Erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren enthalten als Komponente b) mindestens ein organisches Lösungsmittel, wobei das oder die organischen Lösemittel b) einen Siedepunkt von mindestens 247°C, bevorzugt mindestens 250°C aufweisen, gemessen bei Atmosphärendruck.

25

Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthaltene organische Lösungsmittel b) dadurch gekennzeichnet, dass ihr Zersetzungspunkt mindestens 200°C oder höher beträgt.

30

Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugtes organisches Lösungsmittel b), es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfenden, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

35

Das bevorzugt verwendete niedermolekulare Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol (entsprechend einer Molekulargewichtsverteilung).

## 10

Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

5 Wenn Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln verwendet wird, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare (d.h. in der Regel bei Normaldruck einen Siedepunkt  $\geq 247^\circ\text{C}$  aufweisende) organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind.

10 Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 3 bis 8, insbesondere 3 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie z.B. Glycerin.

5 Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten  $M_n$  von 120 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Tri- und Tetraethylenglykol, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether ge-  
20 nannt.

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Glycerin, Diethylenglykol, Polyethylenglykol ( $M_n$  300 bis 500 g/mol), Diethylenglykolmonobutylether und Triethylenglykolmonobutylether.

25 Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmitteln gemischt werden.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren 0,1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, organische Lösungsmittel enthalten.

35 Organische Lösemittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind bei Zimmertemperatur flüssig.

40 Erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren enthalten keine organischen Lösemittel, die einen Siedepunkt unter  $247^\circ\text{C}$  aufweisen, gemessen bei Normaldruck. Unter „keine Lösemittel“ ist

im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verstehen, dass der Anteil an eventuell als Verunreinigung enthaltenen organischen Lösemitteln mit einem Siedepunkt von unter 247°C geringer ist als insgesamt 0,25 Gew.-%, bevorzugt geringer als 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt geringer als 0,05 Gew.-%.

5

Beispiele für organische Lösemittel mit einem Siedepunkt unter 247°C sind beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, Propylenglykol, Propylencarbonat, Diethylen-monomethylether, Diethylen-monoethylether, Diethylen-mono-n-butylether, Di-n-Butylether, 1,2-Dimethoxyethan, Isopropanol und Ethanol.

10

Die organischen Lösemittel, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteilhaft durch Harnstoff (bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitung bzw. der erfindungsgemäßen Tinte für das Ink-Jet-Verfahren) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

5

20

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere die erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien beispielsweise Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit. Genannt seien weiterhin Polyethylenglykole mit einem  $M_w$  von mehr als 2000 g/mol bis etwa 10.000 g/mol, bevorzugt bis 800 g/mol. Genannt seien weiterhin Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-

25

spielsweise ethoxylierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend wirken können, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenothersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyethersiloxan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxypropyl)hepta-

30

methyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxideinheiten und einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittelzubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antistatikmittel, Basen wie beispielsweise  $K_2CO_3$  oder Säuren, speziell Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestand-

40

teil erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können weiterhin Dispergiermittel enthalten. Geeignet sind beispielsweise alkoxylierte und partiell sulfatierte Alkylphenole, wie beispielsweise die in US 4,218,218 beschriebenen Substanzen, oder Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder Gemische von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, wie sie beispielsweise in US 5,186,846 beschrieben sind.

Andere geeignete Dispergiermittel sind ethoxylierte Fettalkohole der Formel



wobei x eine ganze Zahl im Bereich von 12 bis 30, bevorzugt bis 18 ist und y eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 50.

Weitere geeignete Dispergiermittel sind Maleinsäure-Acrylsäurecopolymere, insbesondere solche mit Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, die in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren geeignet sind. Weitere geeignete Dispergiermittel sind N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymere, insbesondere solche N-Vinylpyrrolidon-Homopolymere und Acrylat-N-Vinylpyrrolidin-Copolymere mit Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 2000 bis 10.000 g/mol, in Form von statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren Bindemittel. Bindemittel können gewählt werden aus der Gruppe der strahlungshärtbaren Bindemittel, der thermisch härtbaren Bindemittel und der lufttrocknenden Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise in WO 99/01516 und WO 02/36695 beschrieben. Auch Dispergierbindemittelsysteme wie in WO 03/29318 sind als Zusatz geeignet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren eine dynamische Viskosität von 1 bis 30 mPa·s, bevorzugt 1 bis 20 mPa·s, besonders bevorzugt 2 bis 15 mPa·s, jeweils bestimmt bei 20°C.

Die Oberflächenspannung erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren beträgt bei 20°C in der Regel 20 bis 70 mN/m, insbesondere 20 bis 40 mN/m besonders bevorzugt 25 bis 35 mN/m.

5

Der pH-Wert erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäßer Tinten für das Ink-Jet-Verfahren liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 7 bis 9.

10

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten als Komponente c) Wasser, vorzugsweise entionisiertes Wasser. Der bevorzugte Gehalt an Wasser beträgt mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 45 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 65 Gew.-%.

5

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren weniger als 500 ppm an freien Schwermetallionen, bevorzugt weniger als 400 ppm, bezogen jeweils auf die Masse der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitung bzw. erfindungsgemäßen Tinte für das Ink-Jet-Verfahren. Beispielhaft für

20

Schwermetallionen sind zu nennen:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Insbesondere enthalten erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen bzw. erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren bis zu 300 ppm Eisen.

25

Erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren mit weniger als 500 ppm an Schwermetallionen lassen sich beispielsweise dadurch herstellen, dass man aufgereinigte Pigmente einsetzt, oder indem man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen und insbesondere der erfindungsgemäßen Tinten für das Ink-Jet-Verfahren Schritte wie Ausfällen, Aussalzen, Ionenaustauschverfahren, Filtrieren, elektrolytische Verfahren oder andere dem Fachmann an sich bekannte Verfahren zur Deionisierung anwendet. Auch ist es möglich, entsprechend gereinigtes organisches Lösungsmittel und vollentsalztes Wasser einzusetzen.

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren weniger als 0,05 Gew.-% Chlorid, bestimmt als Natriumchlorid.

35

Erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten sind in der Regel umweltfreundlich.

40

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren enthält üblicherweise einen oder mehrere Schritte, in denen man verschiedene Komponenten mischt. Solche Schritte nimmt man in den üblichen Mischapparaturen vor, beispielsweise in Dissolvern, Kesseln, Mühlen, Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens mischt man Farbmittel in partikulärer Form (a), beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens, zusammen mit mindestens organischen einem Lösemittel (b), Wasser (c) in einer geeigneten Apparatur vor, beispielsweise in einem Dissolver. Die resultierende Mischung mahlt man anschließend in einer Mühle, um die gewünschte Teilchengröße (in der Regel maximaler Durchmesser 1  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,5  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 0,2  $\mu\text{m}$ ) zu erreichen.

Erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen kann man direkt als oder zur Herstellung von Tinten verwenden. Insbesondere kann man erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen direkt als oder zur Herstellung von Tinten für das Ink-Jet-Verfahren verwenden. Andere geeignete Tinten sind beispielsweise Tinten für Federhalter.

Um aus erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen Tinten herzustellen, genügt es in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die gewünschte Farbmittelkonzentration durch Zugabe von weiterem Wasser zu den erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen einzustellen, gegebenenfalls weitere Zuschlagmittel zuzugeben und abschließend man mit einer Filtriervorrichtung mit Feinabtrennung im Bereich von 1 bis 0,5  $\mu\text{m}$  zu filtrieren. So kann man erfindungsgemäße Ink-Jet-Tinten erhalten.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von Substraten, die beispielsweise flächig oder dreidimensional sein können, nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung erfindungsgemäßer Farbmittelzubereitungen oder erfindungsgemäßer Tinten. Dazu druckt man erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen oder erfindungsgemäße Ink-Jet-Tinten auf das Substrat auf und fixiert den erhaltenen Druck anschließend optional.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem

## 15

5 letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Bubble-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

10 Als Substratmaterialien sind geeignet:

cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

15 metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

20 silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,

25 polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,

Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,

30 Lebensmittel und Kosmetika,

und insbesondere

35 textile Substrate und Flächengebilde wie Gewebe, Maschenware, Webware, Nonwovens und konfektionierte Ware aus beispielsweise Polyester, modifiziertem Polyester, Mischgewebe aus mehr als zwei Materialien wie Polyestermischgewebe und Baumwollmischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Polyurethan, Poly-THF, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid,  
40 Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe.

Erfindungsgemäße Farbmittelzubereitungen und insbesondere erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zeigen insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, vor allem gutes Anschreibverhalten und gutes Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie guten Stand, und ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Nassreibechtheit, Waschechtheit und chemische Reinigungsbeständigkeit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf gestrichenes und ungestrichenes Papier sowie textile Substrate.

10 Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen sowie ausgezeichneten Griff auszeichnen.

15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei verschiedene erfindungsgemäße Tinten für das Ink-Jet-Verfahren zu Sets kombinieren.

Die Erfindung wird durch ein Arbeitsbeispiel erläutert.

20

#### Beispiel 1

##### 1a) Dispergieren eines Pigments

In einer Rührwerkskugelmühle Drais Superflow DCP SF 12 wurden miteinander vermahlen:

25

1800 g	Pigment Blue 15:3
450 g	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{H}$
3700 g	destilliertes Wasser

30

Das Vermahlen wurde fortgesetzt, bis die Pigmentpartikel einen mittleren Durchmesser von 100 nm aufwiesen.

##### 1b) Herstellen einer erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitung

35

In einem Becherglas wurden vermischt:

17 g	des dispergierten Pigments aus 1a)
15 g	Glycerin (Siedepunkt: 290°C)
40	1 g Polyethylenglycol ( $M_n$ 8000 g/mol)

7 g Polyethylenglycol ( $M_n$  400 g/mol)

5 g Poly-THF ( $M_n$  250 g/mol)

0,2 g Tego Wet® 250, ein Netzmittel mit Siedepunkt  $\gg 250^\circ\text{C}$

1 g Harnstoff

5 53,8 g vollentsalztes Wasser

Anschließend wurde die so erhaltene Farbmittelzubereitung über ein Sieb mit einem Porendurchmesser von  $1\ \mu\text{m}$  filtriert.

10 Das eingesetzte Glycerin, Polyethylenglykole und Poly-THF hatten einen Gehalt an freien Schwermetallionen unter 500 ppm, bezogen jeweils auf eingesetztes Glycerin, Polyethylenglykole bzw. Poly-THF.

15 Die erfindungsgemäße Farbmittelzubereitung ließ sich als Tinte für das Ink-Jet-Verfahren einsetzen. Beim Bedrucken von Substraten wie beispielsweise Textil (Baumwolle) wurden sehr gute Resultate erreicht.

Der Stand der Tröpfchen auf Substraten, insbesondere Textil wie Baumwolle, war sehr gut.

Farbmittelzubereitungen

Zusammenfassung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Farbmittelzubereitungen, enthaltend

- a) mindestens ein Farbmittel in partikulärer Form,
- b) mindestens ein organisches Lösemittel und
- c) Wasser,

10

wobei das oder die organischen Lösemittel b) einen Siedepunkt von mindestens 247°C aufweisen, gemessen bei Atmosphärendruck.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**